

Japan Patent Office (JP)

Patent official report 4-55555

Int. Co. 5 3/46

1/03

3/18

3/38

3-46

Multilayer printed wiring circuit board and manufacturing method therefore and an insulation material for electrolysis-less plating

Application number: 61-272270

Application date: November 14, 1986

Publication number: 63-126297

Publication date: May 30, 1988

Inventor: Ryo Enomoto

26-3 Arao-cho, Ogaki-shi, Gifu

Inventor: Toshihiko Yasue

2-139 Unumakakamigahara-cho, Kakamigahara-shi, Gifu

Applicant: Ibiden Co., Ltd.

Patent attorney: Junzo Ogawa

Examiner: Minoru Kino

References: 49-29458 (JP, A) 51-96872 (JP, A)

59-54296 (JP, A) 61-121393 (JP, A)

56-138993 (JP, A) 56-100497 (JP, A)

61-7695 (JP, A) 61-154198 (JP, A)

What is claimed is:

1. A multilayer printed wiring circuit board having conductive layers of an electrolysis-less plating film and having insulation layers of a heat-resistant

resin roughed surface; the above-described insulation layers are formed dispersing at least one kind of particle chosen from soluble heat-resistant impalpable powders or soluble inorganic minute particles to which hardening process has done in advance in the photosensitive resin which is soluble against acid or oxidizer by the hardening process, and an interface with an electrolysis-less plating film is formed by the roughened surface having a concavity by dissolving this particle by the roughening process and the above-described interface with an electrolysis-less plating film is connected through the surface of the concavity of the above-described insulation layers.

2. A manufacturing method of a multilayer printed circuit board characterized by at least the following steps (a) to (d).

(a) A step that photosensitive resin layers are formed on the circuit board having conductive layers, and the above-described photosensitive resin layers are made from the insulation layers dispersing at least one kind of particle chosen from soluble heat-resistant impalpable powders or soluble inorganic minute particles to which hardening process has done in advance in the photosensitive resin, which is soluble against acid or oxidizer by the hardening process.

(b) A step that the development process is done to the certain point of the surface of the above-described photosensitive resin layers after the hardening process has finished.

(c) A step that the roughened process is done to the surface of the photosensitive resin layers using the above acid or the oxidizer by removing the above particles which exists in the surface part of the above photosensitive resin layers.

(d) A step that the conductive layers are formed by giving the electrolysis-less plating on the roughened surface of the above photosensitive resin.

3. A manufacturing method of a multilayer printed circuit board according to

claim 2 characterized in that the material is chosen at least one kind of material from epoxy resin, epoxy metamorphic polyimide resin, polyimide resin and phenol resin wherein the hardening process has done to the above photosensitive resin and it became insoluble to acid or an oxidizer.

4. A manufacturing method of a multilayer printed circuit board according to claim 2 to 3 characterized in that the average particle size of the above particles is less than $10\mu\text{m}$.

5. A manufacturing method of a multilayer printed circuit board according to claim 2 to 4 characterized in that the above particles are combined 5 to 350 weight against the above photosensitive resin solid content 100 weight.

6. A manufacturing method of a multilayer printed circuit board according to claim 2 to 5 characterized in that as of the above acid or the oxidizer, it is the oxidizer chosen at least one kind of oxidizer chosen from chromic acid, chromic acid salt, over-magnate acid salt, ozone, or the acid solution at least one kind of acid solution chosen from hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and fluoridation hydro acid.

7. A Manufacturing method of a multilayer printed circuit board according to claim 2 to 6 characterized in that the above electrolysis-less plating is at least one kind of plating chosen from electrolysis-less copper plating, electrolysis-less nickel plating and electrolysis-less gold-plating.

8. An insulation material for electrolysis-less plating characterized in that the minute particles chosen from soluble heat-resistant impalpable powders or soluble inorganic minute particles that are hardening process has done against acid or oxidizer would be insoluble to acid or an oxidizer.

9. An insulation material for electrolysis-less plating according to claim 8 characterized in that the above-mentioned photosensitive resin would be chosen from epoxy resin, epoxy metamorphic polyimide resin, polyimide resin and phenol resin that would be insoluble against acid of oxidizer by hardening process.

10. An insulation material for electrolysis-less plating according to claim 8

to 9 characterized in that the average particle size of the above particles is less than $10\mu\text{m}$.

11. An insulation material for electrolysis-less plating according to claim 8 to 10 characterized in that the above particles are combined 5 to 350 weight against the above photosensitive resin solid content 100 weight.

12. An insulation material for electrolysis-less plating according to claim 8 to 11 characterized in that as of the above acid or the oxidizer, it is the oxidizer chosen at least one kind of oxidizer chosen from chromic acid, chromic acid salt, over-magnate acid salt, ozone, or the acid solution at least one kind of acid solution chosen from hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and fluoridation hydro acid.

Detailed Description Of The Invention

[Industrial Filed Of Utilization]

This invention relates to a multilayer printed wiring circuit board and manufacturing method therefore and an insulation material for electrolysis-less plating, and particularly relates to a manufacturing technology of the multilayer printed circuit board which has the conductor circuit which consists of electrolysis-less plating and has the insulation layers which consists of resin superior to heat-resistance.

[Prior Art]

Recently, with the advance of electronic technology, the densification or the speeding up of the operational function of electronic appliances such as large computers has been preceded. Consequently, for the printed circuit board as well, the multilayer printed circuit board for which the wiring circuit was formed by multilayer for the purpose of the densification is being used.

Conventionally, for example, as for a multilayer printed circuit board, plural circuit boards in which the inner circuits are formed, pre-plug was laminated and pressed as insulation layers, and after that the thing of the multilayer structure that each inner layer circuit is connected by the through

hole is used.

However, because the above mentioned multilayer printed circuit board is connected the inner layer circuits by forming through holes and it is made to do continuity, it is difficult to realize the densification or the speeding up with the formation of complex wiring circuit.

As a multilayer printed circuit board that can solve such a problem, a development of the multilayer printed circuit board that build-upped the conductor circuit and the organic insulation film alternately has been activated recently. Although this multilayer printed circuit board is suitable for the super-densification and the super-speeding up, it is difficult to form electrolysis-less plating film reliably on the organic insulation film, so the conductor circuit of this multilayer printed circuit board is formed by the PVD method such as vapor deposit and sputtering or by the combination with the above-described PVD method and electrolysis-less plating. However, such conductor circuit forming method has a fault whose productivity was low and cost was expensive.

[Problems That The Invention Is To Solve]

As mentioned above, the multilayer printed circuit board with the multilayer structure that build-upped the conductor circuit and the organic insulation film alternately is not known conventionally. The present invention has been made to solve the faults of the conventional multilayer printed circuit board and to supply cheaply and easily the multilayer printed circuit board that build-upped the conductor circuit that consists of electrolysis-less plating and the organic insulation film alternately.

[Means For Solving The Problems]

After the inventors researched means to solve the various problems, they completed the invention as described as follows:

(a) A multilayer printed wiring circuit board having conductive layers of an

electrolysis-less plating film and having insulation layers of a heat-resistant resin roughed surface; the above-described insulation layers are formed dispersing at least one kind of particle chosen from soluble heat-resistant impalpable powders or soluble inorganic minute particles to which hardening process has done in advance in the photosensitive resin which is soluble against acid or oxidizer by the hardening process, and an interface with an electrolysis-less plating film is formed by the roughened surface having a concavity by dissolving this particle by the roughening process and the above-described interface with an electrolysis-less plating film is connected through the surface of the concavity of the above-described insulation layers.

A step that the development process is done to the certain point of the surface of the above-described photosensitive resin layers after the hardening process has finished.

A step that the roughened process is done to the surface of the photosensitive resin layers using the above acid or the oxidizer by removing the above particles which exists in the surface part of the above photosensitive resin layers.

A step that the conductive layers are formed by giving the electrolysis-less plating on the roughened surface of the above photosensitive resin.

(b) A step that photosensitive resin layers are formed on the circuit board having conductive layers, and the above-described photosensitive resin layers are made from the insulation layers dispersing at least one kind of particle chosen from soluble heat-resistant impalpable powders or soluble inorganic minute particles to which hardening process has done in advance in the photosensitive resin, which is soluble against acid or oxidizer by the hardening process.

(c) An insulation material for electrolysis-less plating characterized in that the minute particles chosen from soluble heat-resistant impalpable powders or soluble inorganic minute particles that are hardening process has done against

acid or oxidizer would be insoluble to acid or an oxidizer.

The detailed explanation of this invention will be described as follows:

At first, the multilayer printed circuit board of this invention is the multilayer printed circuit board that the conductor circuit which is consists of an electrolysis-less plating film and the insulation layers which are consisted of excellent photosensitive resin was laminated alternatively.

It is necessary that the conductor circuit of this multilayer printed circuit board should be made of an electrolysis-less plating film. The reason is because the adaptation of the mass production is easy and it is suitable for the high density wiring according to this method.

Further, it is necessary that the above insulation layers should be consisted of what makes the photosensitive resin is a matrix that is superior to the heat-resistance. The reason is because the permittivity of the insulation layers formed by such a photosensitive resin matrix is low and it can thicken a film thickness, and it is suitable for the high speed up.

Moreover, it is necessary that the above insulation layers should be excellent in the close adhesion with the electrolysis-less plating film. For this, in the multilayer printed circuit board of this invention, an insulation material that will be described later is used. When the insulation layers are formed with such an insulation material, it contains the roughening liquid, that is, the particle that is soluble against acid or oxidizer that will be described later, so an interface with an electrolysis-less plating film acts as anchor of the electrolysis-less plating film by the concavity formed dissolved by the roughening liquid, and it leads to the improvement in the peel strength of the conductor circuit.

Next, the detailed explanation of the insulation material used for the multilayer printed circuit board of the above-mentioned invention will be described.

As for the insulation material of this invention, mixed liquid that was made

by dispersing a minute particle that is soluble against the above mentioned roughening liquid in the photosensitive resin whose un-hardening characteristics is insoluble against the roughening liquid. When this mixed liquid is applied to the circuit board that has conductor layers, the insulation layers that make photosensitive resin a matrix can be formed. The reason that the insulation layers that make photosensitive resin a matrix can be formed is that the above photosensitive resin layers are the things that the soluble minute particles in the condition dispersing against the roughening liquid and that the above photosensitive resin is a matrix, so after the exposure of the certain point, the things like a via holes which are indispensable for the multiple stratification can be formed easily. Moreover, because there is a difference in the solubility between the above-described minute particles and the photosensitive resin after hardening, if the above-described photosensitive resin after hardening is processed by the roughening liquid, the soluble particles dispersing on the surface part of the insoluble photosensitive resin layers can be dissolved and removed, roughing the surface of the resin layers can be realized. As the result, an anchor effect of the electrolysis-less plating film is improved, and the insulation layers that are excellent in the close adhesion can be realized.

As for the above soluble minute particle against the above-described roughening liquid, it is desirable to use at least one kind of material either the heat-resistant resin minute powder that is dealt with the effect process in advance or an inorganic minute particle.

① At first, as a minute particle, a heat-resistant resin minute powder can be used. It is preferable to use the resin minute powder to which the hardening process has done in advance. The reason is that if the above-described heat-resistant resin powder is in the condition that the hardening process has not done, as the heat-resistant resin minute powder will be dissolved into the resin solvent when the photosensitive resin liquid or the solvent that is an

organic solvent such as methyl ethyl ketone as described later is added into the resin the liquid, there will be no difference in solubility against the roughening liquid, and it will be impossible to roughen the surface of the resin. On the connaturally, as the above heat-resistant resin minute powder will be insoluble to the photosensitive resin to which the hardening process has done or the solvent that will solve this resin, the photosensitive resin layers will be formed in the condition that the heat-resistant resin minute power is dispersing evenly into the photosensitive resin.

Moreover, as the material of this heat-resistant resin minute power is excellent in the heat-resistant electric insulation, it is stable to the regular solvent, and it can be insoluble against the photosensitive resin liquid or the solvent that solves this resin by the hardening process in advance. Furthermore, the resin that has the characteristic that can be dissolved by the roughening liquid such as chrome acid. It is desirable to be at least one kind of material such as polyester resin, bismalade-triajin resin, and epoxy resin. Especially, the epoxy resin is excellent as a character and suitable the most.

As for the method of the above-described method, a method hardening by heating or a method hardening by adding a catalyst and so on. Especially, the method hardening by heating is the most practical.

And, as for a roughing liquid to be used for dissolving and removing, there is an oxidizer such as chromic acid, chromate, permanganate and ozone, and the mixed water solution of the chromic acid and sulfuric acid is favorable.

② As for the above-described minute particle material, inorganic minute particle can be used. However, this minute particle is different from the resin minute powder, and the hardening process is unnecessary. The reason that this inorganic minute particle is desirable is that inorganic minute particle can be dissolved into strong acid solution such as hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and hydrofluoric acid or those mixtures or strong alkaline

solution such as sodium hydroxide, and between the soluble photosensitive resin, the differences of the dissolution against the above strong acid or the strong alkaline solution can be produced.

As for the inorganic minute particle, things that can be dissolved in the strong alkaline solution such as hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and hydrofluoric acid or those mixtures or strong alkaline solution such as sodium hydroxide are desirable, and the things that have stability to the soluble heat-resistance, the electric insulation are desirable. For example, inorganic minute particles that mainly contain SiO_2 such as silica, titanium oxide, zirconia, zinc oxide and especially crystal silica, dissolving silica, silimanite and silica glass can be dissolved into fluoridation hydro acid easily and they are advantageous in the character.

Furtherer, it is desirable that the average grain size of the above particulate is less than $10\mu\text{m}$, and especially less than $5\mu\text{m}$ is suitable the most. The reason is that if it bigger than $10\mu\text{m}$, the density of the anchor that is formed after dissolving and removing lowered, and as it become easily uneven, the close adhesion strength decreases and the unevenness on the surface of the insulation layer becomes severer and the minute pattern of the conductor circuit is hard to get and it is unfavorable when mounting the parts. The heat-resistant resin minute power having such grain size can be obtained by various means by using the fluid energy mill and the frozen crusher to crash heat-resistant resin after the heat hardening process or by spray drying the heat-resistant resin solubility liquid and make minute power directly before the hardening process.

Next, as for the photosensitive resin for the matrix to disperse the above minute particle of each, it is excellent in heat-resistance, electric insulation and chemical stability and the adhesive property, and also the character after hardening is insoluble for the roughening liquid, and the resin which has photosensitivity is desirable. Especially, the material chosen at

least one kind of material from epoxy resin, epoxy metamorphic polyimide resin, polyimide resin and phenol resin is desirable.

As mentioned above, between the above minute particle and the above matrix photosensitive resin after the hardening process has done, there is a big difference in the solubility against the roughening liquid, so if the above particle which disperses around the surface of the photosensitive resin layer is dissolved and removed by using the roughening liquid, the matrix photosensitive resin that is insoluble against roughing liquid remains hardly dissolved as backing, but the part of the minute particle produces a hollow, and the part will be formed as an anchor definitely.

Further, in case of using the heat-resistant resin as this minute particle, even if it is same kind of resin, the epoxy resin that can easily dissolve into the oxidizer as a kind of heat-resistant resin minute powder is used, and also it can be used combining epoxy resin which is comparatively insoluble against oxidizer as the above matrix photosensitive resin.

As for the photosensitive resin liquid that the said minute power material disperse used in this invention, the material that does not include solvent can be used as it is, but because the photosensitive resin liquid that the photosensitive resin is dissolved can be low viscosity, it is effective to disperse uniformly for the minute power material. As for this solvent for photosensitive resin, methyl ethyl ketone, mechil-cero solp, echil-cero solp, puchil-cero solp, tetrahydronaphthalene, dimethyl formamide, N-mechil birodorain can be used.

And, in the photosensitive resin liquid which becomes this matrix, excellent filler for the purpose of enhancing the heat dissipation of the insulation layer except for the above minute particle in the heat transfer by conduction and the electric insulation, for example, alumina, belia, cylicon night and boron night ride can be added.

For the amount of combination of the minute particle to the above matrix

photosensitive resin, the range of 5 - 350 weights against 100 weight is desirable to matrix photosensitive resin solid, and the range of 20 - 200 weight is especially desirable to get the close adhesion strength with the high with electrolysis-less plating film. The reason is that if there are a few amounts of combination of the minute particle than 5 weights, the density of the anchor that is formed by dissolving and removing will be lowered, and it would be impossible to get enough close adhesion strength with electrolysis-less plating film. On the other hand, if the weight increases more than 350 weights, most of the resin layers will be dissolved.

Next, the production method of the multilayer printed circuit board of this invention will be described.

According to the method of this invention, the insulation medicine laminates on the circuit board that has a conductor circuit at first. Laminating will be done by spraying the mixed liquid that will be consisted dispersing the above minute particle inside the photosensitive resin liquid becoming matrix.

For example, various spraying methods such as roller coat method; dip coat method, sipper coat method, curtain coat method and screen-printing method can be applied.

The thickness of the applied photosensitive resin layer is usually about 20 - 100 μ m. In case that especially high insulation is required, much thick spraying can be applied.

Next, the insulation layers will be formed by developing and etching after exposing the fixed point of the surface of the spraying layer of the photosensitive resin. In this case, generally, by developing and etching, a via hole will be set up in the part where the above photosensitive resin layers are removed to connect the conductor layers.

And, as for the above circuit board which this is used in the method of invention, for example a plastic circuit board, a ceramics circuit board, a metal circuit board, a film circuit board can be used, and concretely, glass

epoxy radical board, glass polyimide board, alumina circuit board, low temperature firing ceramics circuit board and nitrogen aluminum circuit board, aluminum circuit board, an iron circuit board, a polyimide film circuit board, and can be used.

Next, the above minute particle that is existed in the surface part of the above photosensitive resin layers will be dissolved and removed by using such roughening liquid as acid, oxidizer and alkaline solution. As for the dissolving and removing method, such methods as soaking the circuit board that the above layers of the photosensitive resin are formed into the roughening liquid, or as spraying the roughening liquid to the surface of the layers of the photosensitive resin applied. As the result, the surface of the layers of the photosensitive resin are dissolved and removed and roughened.

And, to the purpose of dissolving and removing the above minute particle effectively, it is favorable in advance to remove the surface of the layers of the photosensitive resin. For example by polishing using the minute powder grinding medicine or by means of polishing hydro-honing lightly is favorable.

Next, after roughening the surface of the matrix photosensitive resin layers, conductor layers will be formed on the surface of the roughened resin layers by the electrolysis-less plating process. As for the method of the electrolysis-less plating, such as electrolysis-less copper plating, electrolysis-less nickel plating, electrolysis-less Sn plating, electrolysis-less gold-plating, electrolysis-less silver-plating is applied. Especially, at least one kind of method is suitable chosen from the electrolysis-less copper plating, electrolysis-less nickel plating and electrolysis-less gold-plating.

And, after the above electrolysis-less plating has done, further different kind of electrolysis-less plating or electrolytic plating can be done, and solder can be coated, too.

And, in this invention, a conductor circuit will be formed with the method that is applied in the method of the well-know manufacturing method of the

printed circuit board. And for example, etching circuit after electrolysis-less plating is given to a circuit board, or forming circuit directly in case of electrolysis-less plating is given can be applied.

Next, this invention will be described accompanied by examples.

Example 1

- (1) The photosensitive polyimide resin (manufactured by Hitachi degassing industry, Trademark; T-14) epoxy resin minute powder (manufactured by Toray Industries, Inc., trademark; trebarl EP-B) against solid content 100 weight can be combined at the rate of 120 weight, and N-mechil proli don solvent is added, and adjusted to the viscosity 5000cps by the homodippers distributed machine, and next matured well by the three rolls, and got varnish for the insulation layers.
- (2) Next, on the printed circuit board that the surface copper foil of the copper laminate board (glass cloth base polyimide resin) was gotten by photo etching by usual method, and the varnish of the above insulation layers were sprayed by the spinner (1000 rpm), and was formed after under the condition left horizontally for 60 minutes in 80°C in a room and dried 10 minutes to form insulation layers of thickness 60 μm .
- (3) Next, a photo mask forming these black circles of 100 μm is evaporated and stuck, and exposed with an extra-high voltage mercury lamp for thirty seconds. Development process is done to this with N mechil proli don—metanor (3:1)mixture liquid for one minute, and a via hole of 100 $\mu\text{m}\phi$ is formed on the printed circuit board. Next, this wiring board is exposed with an extra-high voltage mercury lamp for 5 minutes, insulation layers were completely hardened by the heat-treatment in 200 more °C for 30 minutes.
- (4) The circuit board of which surface is polished by a rotation brush grinding machine of the alumina minute powder abrasive of #1000 lightly is soaked in chromic acid (CrO₃) 800g/L water solution in 60°C for 2

minutes and after roughening the surface of the insulation layers, soaked in neutralization solution (Sypray company, trademark; PM950), was washed.

- (5) After Pd catalyst (Sypray company and trademark; kyataposit 44) is given to the printed circuit board of which surface is roughened and activated the surface of the insulation layers, and soaked in the electrolysis-less nickel plating liquid for additive method for three hours, and the electrolysis-less nickel plating of the thickness $10\mu\text{m}$ of a plating film was given.
- (6) When the pull strength between the insulation layers and the nickel plating film which is manufactured described above is measured,

(6) Pull strength is 1 when the close adhesion strength with the insulation layer where it is moved to the above and manufactured, and a nickel plating film of the multilayer printed circuit board is measured. It was $/\text{mm}^2$ 5kg, and moreover it didn't have the heat-resistant examination to make it stick and to heat it for 10 minutes recognized as the wrong point the surface of the multilayer printed circuit board in the hot plate which held surface temperature in 300°C at all after it went.

Execution example 2

(1) A supersonic jet grinding machine is used the epoxy resin (manufactured by Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., trade name ;TA-1800) with making it freeze with liquid nitrogen after a fault smashes this epoxy resin which continued in 160°C in the hot air drier for 1 hour and which dried in 180°C for 4 hours and which was hardened and which was hardened. It is pulverized, it is classified by using the air classification machine more, mean particle size 1. The epoxy resin impalpable powder end of $6\mu\text{m}$ was made.

It faces in the photosensitive polyimide resin (manufactured by Hitachi degassing industry, trade name ;T-14) solid content 100 weight part, the above

epoxy resin impalpable powder end, it is combined at the rate of 100 weight part, and a N- mechil solution is added more, it is adjusted to the viscosity 500cps by homo disper distributed machine, and it is the next, 3 It with, and got varnish for the insulation layer.

(2) This varnish for the insulation layer was done equally with the execution example 1, and applied on the printed circuit board, and the insulation layer of the thickness $60\mu\text{m}$ was formed.

(3) Electrolysis-less nickel plating was given the insulation layer after it was completely stiffened and a surface was made a fault after it had it equally with the execution example 1 in this insulation layer and via hole was formed.

The close adhesion strength with the insulation layer which was done like this and which could get it, and a nickel plating film of the multilayer printed circuit board is 1 with pull strength. It was $/\text{mm}^2$ 7kg.

[The effect of the invention]

As mentioned as mentioned, close adhesion with the conductor circuit which according to the multilayer printed circuit board of this invention and that production method, consists of an electrolysis-less plating film, and the insulation layer is very excellent, and it can get the expensive multilayer printed circuit board of the heat-resistance, and very useful in industry.

⑫ 特許公報(B2)

平4-55555

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)9月3日

H 05 K 3/46
1/03
3/18
3/38
3/46

N 6921-4E
E 7011-4E
A 6736-4E
A 7011-4E
E 6921-4E
T 6921-4E

発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 多層プリント配線板並びにその製造方法と無電解めつき用絶縁剤

⑯ 特 願 昭61-272270

⑰ 公 開 昭63-126297

⑱ 出 願 昭61(1986)11月14日

⑲ 昭63(1988)5月30日

⑳ 発 明 者 榎 本 亮 岐阜県大垣市荒尾町26番地3号
㉑ 発 明 者 安 江 敏 彦 岐阜県各務原市鵜沼各務原町2丁目139番地
㉒ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
㉓ 代 理 人 弁理士 小川 順三 外1名
㉔ 審 査 官 喜 納 稔
㉕ 参 考 文 献 特開 昭49-29458 (JP, A) 特開 昭51-96872 (JP, A)
特開 昭59-54296 (JP, A) 特開 昭61-121393 (JP, A)
特開 昭56-138993 (JP, A) 特開 昭56-100497 (JP, A)
特開 昭61-7695 (JP, A) 特開 昭61-154198 (JP, A)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 無電解めつき膜の導体層と表面粗化された耐熱性樹脂の絶縁層を有するプリント配線板において、前記絶縁層は、硬化処理によつて酸あるいは酸化剤に対して難溶性である感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質を分散してなり、かつ無電解めつき膜との界面が、この粒子状物質を粗化処理によつて溶解することにより形成される凹部を有する粗化面によつて形成され、そして前記無電解めつき膜は、かかる絶縁層の表面凹部を介して結合されてなる多層プリント配線板。

2 少なくとも下記(a)～(d)工程を経ることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

(a) 硬化後の特性が酸あるいは酸化剤に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質を分散させた

絶縁剤からなる感光性樹脂層を、導体層を有する基板上に形成する工程；

(b) 前記感光性樹脂層の表面の所定の箇所を露光による硬化処理を施してから、現像を施す工程；

(c) 前記酸あるいは酸化剤を使用して前記感光性樹脂層の表面部分に存在している前記粒子状物質を溶解除去することにより、該感光性樹脂層の表面を粗化する工程；

10 (d) 粗化した前記感光性樹脂層の表面に無電解めつきを施すことにより導体層を形成する工程。

3 前記感光性樹脂は、硬化処理を施すことによつて、酸あるいは酸化剤に対し難溶性となるエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂およびフェノール樹脂の中から選ばれる何れか少なくとも1種である特許請求の範囲第2項記載の多層プリント配線板の製造方法。

4 前記粒子状物質の平均粒径は10μm以下である特許請求の範囲第2～3項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

5 前記粒子状物質は、前記感光性樹脂固形分

3

100重量部に対して5～350重量部配合されてなる特許請求の範囲第2～4項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

6 前記酸あるいは酸化剤として、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を含む酸化剤、または塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸の中から選ばれるいずれか1種を含む酸溶液である特許請求の範囲第2～5項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

7 前記無電解めつきは、無電解銅めつき、無電解ニッケルめつき、無電解金めつきのいずれか少なくとも1種である特許請求の範囲第2～6項のいずれか1つに記載の多層プリント配線板の製造方法。

8 酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粒子あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質が、硬化処理されることにより酸あるいは酸化剤に対して難溶性となる特性を有する未硬化の感光性樹脂中に分散されてなる無電解めつき用絶縁剤。

9 前記感光性樹脂は、硬化処理を施すことによつて酸あるいは酸化剤に対し難溶性となるエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂およびフェノール樹脂の中から選ばれる何れか少なくとも1種である特許請求の範囲第8項記載の無電解めつき用絶縁剤。

10 前記粒子状物質の平均粒径は10 μ m以下である特許請求の範囲第8～9項のいずれか1つに記載の無電解めつき用絶縁剤。

11 前記粒子状物質は、前記感光性樹脂固形分100重量部に対して5～350重量部配合されてなる特許請求の範囲第8～10項のいずれか1つに記載の無電解めつき用絶縁剤。

12 前記酸あるいは酸化剤として、クロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンの中から選ばれるいずれか少なくとも1種を含む酸化剤、または塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸の中から選ばれるいずれか1種を含む酸溶液である特許請求の範囲第8～11項のいずれか1つに記載の無電解めつき用絶縁剤。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、多層プリント配線板並びにその製

4

造方法と無電解めつきに際して有用な絶縁剤に関するものであり、特に本発明は、無電解めつき膜からなる導体回路と耐熱性に優れた樹脂からなる絶縁剤層を有する多層プリント配線板の製造技術に関連する提案である。

〔従来の技術〕

近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピュータなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が使用されている。

従来、多層プリント配線板としては、例えば内層回路が形成された複数の回路板をプリプレグを絶縁層として積層しプレスした後、スルーホールによつて各内層回路間を接続し導通せしめた多層構造のものが使用されていた。

しかしながら、前述の如き多層プリント配線板は、複数の内層回路にスルーホールを形成して内層回路を接続し、導通させたものであるため、複雑な配線回路を形成して高密度化あるいは高速化を実現することは困難であつた。

このような問題点を克服することができる多層プリント配線板として、最近、導体回路と有機絶縁膜とを交互にビルドアップした多層プリント配線板の開発が活発に進められている。この多層プリント配線板は、超高密度化と高速化に適したものであるが、有機絶縁膜上に無電解めつき膜を信頼性よく形成させることが困難であるため、前記多層プリント配線板における導体回路は、蒸着やスパッタリングなどのPVD法もしくは前記PVD法と無電解めつきとの併用で形成されているが、このようなPVD法による導体回路形成方法は生産性が悪くコストが高い欠点を有していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

前述の如く、従来、無電解めつき膜からなる導体回路と有機絶縁膜とが交互にビルドアップされた多層構造を有する多層プリント配線板は知られていない。

本発明は、前述の如き従来の多層プリント配線板の有する欠点を解消し、無電解めつき膜からなる導体回路と有機絶縁膜とが交互にビルドアップされた多層プリント配線板を容易にかつ安価に供給することを目的とするものである。

5

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記の如き課題を解決すべく種々研究した結果、

(a) 無電解めつき膜の導体層と表面粗化された耐熱性樹脂の絶縁層を有するプリント配線板において、前記絶縁層は、硬化処理によつて酸あるいは酸化剤に対して難溶性である感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子状物質を分散してなり、かつ無電解めつき膜との界面が、この粒子状物質を粗化処理によつて溶解することにより形成される凹部を有する粗化面によつて形成され、そして前記無電解めつき膜は、かかる絶縁層の表面凹部を介して結合されてなる多層プリント配線板、

(b) 硬化後の特性が酸あるいは酸化剤に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは、無機微粒子から選ばれる少なくとも一種の粒子状物質を分散させた絶縁剤からなる感光性樹脂層を、導体層を有する基板上に形成する工程、

前記感光性樹脂層の表面の所定の箇所を露光による硬化処理を施してから、現像を施す工程、

前記酸あるいは酸化剤を使用して前記感光性樹脂層の表面部分に存在している前記粒子状物質を溶解除去することにより、該感光性樹脂層の表面を粗化する工程、

粗化した前記感光性樹脂層の表面に無電解めつきを施すことにより導体層を形成する工程、および

(c) 酸あるいは酸化剤に対して可溶性の予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機微粒子から選ばれる少なくとも1種の粒子状物質が、硬化処理されることにより酸あるいは酸化剤に対して難溶性となる特性を有する未硬化の感光性樹脂中に分散されてなる無電解めつき用絶縁剤によつて、前記課題を解決できることを見出して本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

はじめに、本発明の多層プリント配線板は、無電解めつき膜からなる導体回路と耐熱性に優れた

6

感光性樹脂からなる絶縁層とが交互に積層された多層プリント配線板である。

この多層プリント配線板の導体回路は、無電解めつき膜であることが必要である。この理由は、この方式によれば、量産対応が容易であり、しかも高密度配線に適するからである。

また、前記絶縁層が、主として耐熱性に優れた感光性樹脂をマトリックスとするものからなることが必要である。この理由は、このような感光性樹脂マトリックスにより形成される絶縁層は誘電率が低く、しかも膜厚を厚くすることができるため、高速度化に適するからである。

しかも、前記絶縁層は、無電解めつき膜との密着性に優れるものであることが必要である。そのために、本発明の多層プリント配線板においては、後述する絶縁剤を用いている。かような絶縁剤にて絶縁層を形成すれば、粗化液、即ち、後述する酸あるいは酸化剤に対して可溶性の粒子状物質を含有しているために、無電解めつき膜との界面が、かかる粒子状物質が粗化液によつて溶解されて形成される凹部のために、これが無電解めつきのアンカーとして作用することとなり、導体回路のピール強度の向上につながるのである。

次に、上述した本発明の多層プリント配線板に用いられる絶縁剤について詳細に説明する。

本発明の絶縁剤は、硬化後の特性が粗化液に対して難溶性である未硬化の感光性樹脂液中に、前記粗化液に対して可溶性の粒子状物質を分散させた混合液を用いる。この混合液を導体層を有する基板上に塗布すると、感光性樹脂をマトリックスとする絶縁層を形成することができる。このような感光性樹脂をマトリックスとする絶縁層を形成する理由は、前記感光性樹脂層は、粗化液に対して可溶性の粒子状物質が分散した状態のものであり、しかも前記感光性樹脂がマトリックスであるため、所定の箇所を露光した後、現像、エッチングすることにより、多層化に不可欠なパイアホール等を容易に形成することができるからである。しかも、前記粒子状物質と硬化後の感光性樹脂とは、粗化液に対する溶解性に差異があるため、前記硬化後の感光性樹脂層を粗化液で処理すると、難溶性の感光性樹脂層の表面部分に分散している可溶性の粒子状物質のみを溶解除去することができるから、樹脂層の表面を粗化することができ

る。この結果、無電解めつき膜のアンカー効果が向上して密着性に優れた絶縁層を形成することができるようになる。

前記粗化液に対して可溶性の粒子状物質とは、予め効果処理された耐熱性樹脂微粉末あるいは無機質微粒子のいずれか少なくとも1種を使用することが好ましい。

① 第1に、粒子状物質として、耐熱性樹脂微粉末を使用することができる。この樹脂微粉末は、予め硬化処理された耐熱性樹脂微粉末を使用することが好ましい。この理由は、前記耐熱性樹脂微粉末が硬化処理されていない状態では、感光性樹脂液あるいはこの樹脂を後述する溶剤、例えばメチルエチルケトンの如き有機溶剤を用いて溶解させた液中に添加された際に、樹脂液中に溶解してしまうため、粗化液に対する溶解性の差異がなくなるので、樹脂層の表面を粗化することができなくなるからである。これに対し、前記耐熱性樹脂微粉末が予め硬化処理されている感光性樹脂あるいはこの樹脂を溶解する溶剤に対して難溶性となるため、感光性樹脂中に耐熱性樹脂微粉末が均一に分散している状態の感光性樹脂層を形成できるからである。

また、この耐熱性樹脂微粉末の材質は、耐熱性と電気絶縁性に優れ、通常の薬品に対して安定であり、予め硬化処理することにより感光性樹脂液あるいはこの樹脂を溶解する溶剤に対して難溶性となすことができ、さらにクロム酸などの粗化液により溶解することができる特性を有する樹脂を使用することができる。例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種であることが好ましく、なかでもエポキシ樹脂は特性的にもすぐれており最も好適である。

さて、上記硬化処理の方法としては、加熱により硬化させる方法あるいは触媒を添加して硬化させる方法などを用いることができる。特に加熱硬化させる方法が最も実用的である。

なお、前記耐熱性樹脂微粉末を溶解除去するために用いる粗化液としては、例えばクロム酸、クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾンなどの酸化剤があり、特にクロム酸と硫酸の混合水

溶液が有利に適合する。

② 第2に、前記粒子状物質として、無機質微粒子を使用することができる。ただし、この微粒子は、樹脂微粉末とは異なり硬化処理は不要である。この無機質微粒子が好ましい理由は、無機質微粒子は、一般に、塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸あるいはそれらの混合物などの強酸溶液あるいは水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液に可溶で、感光性樹脂との間に前記強酸溶液あるいは強アルカリ溶液に対する溶解性の差異を生じさせることができるからである。

この無機質微粒子としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸あるいはそれらの混合物などの強酸溶液あるいは水酸化ナトリウムなどの強アルカリ溶液に可溶であり、かつ耐熱性、電気絶縁性、前記強酸および強アルカリ以外の薬品に対する安定性を有しているものが好適に使用できる。例えば、シリカ、酸化チタン、ジルコニア、酸化亜鉛、ガラスなどがあり、特に結晶性シリカ、熔融シリカ、ムライト、シリマナイト、シリカ系ガラスなどの SiO_2 を主として含有する無機質微粒子は、フッ化水素酸水溶液に容易に溶解させることができ、特性的にも優れているので有利である。

なお、前記粒子状物質の粒度としては、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $5\mu\text{m}$ 以下が好適である。この理由は、 $10\mu\text{m}$ よりも大きいと、溶解除去して形成されるアンカーの密度が低くなり、かつ不均一になり易いため、密着強度との信頼性が低下し、さらに絶縁層表面の凹凸が激しくなるので導体回路の微細パターンが得にくく、かつ部品などを実装する上でも好ましくないからである。このような粒度を有する耐熱性樹脂微粉末は、例えば耐熱性樹脂を熱硬化させてからジェットミルや凍結粉碎機などを用いて微粉碎したり、硬化処理する前に耐熱性樹脂溶液を噴霧乾燥して直接微粉末にするなどの各種の手段により得ることができる。

次に、本発明で使用する上記各粒子状物質を分散させるためのマトリックス用感光性樹脂としては、耐熱性、電気絶縁性、化学安定性および接着性に優れ、かつ硬化後の特性が粗化液に対して難溶性であり、感光性を有する樹脂が好

ましい。特にエポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂のなかから選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましい。

以上説明したように、前記粒子状物質と、硬化処理された後の前記マトリックス感光性樹脂との内には、粗化液に対する溶解性に大きな差異があるため、感光性樹脂層の表面部分に分散している前記粒子状物質を粗化液を用いて溶解除去すると、この粗化液に対して難溶性のマトリックス感光性樹脂の方は、ほとんど溶解されずに基材として残るのに対し、粒子状物質の部分が溶解除去されて窪みを生ずるので、その部分が明確なアンカーとして樹脂層の表面に形成される。

なお、この粒子状物質として耐熱性樹脂を使用する場合において、同系の樹脂であつても、例えば耐熱性樹脂微粉末として酸化剤に溶けやすいエポキシ樹脂を用い、他方前記マトリックス感光性樹脂として酸化剤に対して比較的溶け難いエポキシ樹脂を組合わせて使用することもできる。

本発明において使用する前記粒子状物質が分散させる感光性樹脂液としては、溶剤を含まない感光性樹脂液をそのまま使用することもできるが、感光性樹脂を溶剤に溶解した感光性樹脂液の方が低粘度になるから、粒子状物質の均一分散に有効である。また、低粘度の方が塗布も容易になる。この感光性樹脂用溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルセロソルブ、テトラリン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどを使用することができる。

なお、このマトリックスとなる感光性樹脂液には、絶縁層の熱放散性を向上させることを目的として、前記粒子状物質の他に、熱伝導性や電気絶縁性に優れるフィラー、例えば、アルミナ、ベリリア、シリコンナイトライド、ボロンナイトライドなどの無機質フィラーを添加することができる。

前記マトリックス感光性樹脂に対する粒子状物質の配合量は、マトリックス感光性樹脂固形分100重量部に対して5~350重量部の範囲が好ましく、特に20~200重量部の範囲が無電解めつき膜との高い密着強度を得ることができるので好適である。この理由は、粒子状物質の配合量が5重量

部より少ないと、溶解除去して形成されるアンカーの密度が低くなり、無電解めつき膜との十分な密着強度が得られない。一方、350重量部よりも多くなると樹脂層のほとんどが溶解されるので、十分な絶縁層を形成することが困難になるからである。

次に、本発明の多層プリント配線板の製造方法について説明する。

本発明方法は、まず、絶縁剤を導体回路を有する基板上に積層する。積層は、導体層を有する基板上に、前記粒子状物質がマトリックスとなる感光性樹脂液中に分散されてなる混合液を塗布することにより行う。この塗布方法としては、例えばローラコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法などの各種の手段を適用することができる。

塗布された感光性樹脂層の厚さは、通常20~100 μ m程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚く塗布することもできる。

次いで、感光性樹脂の塗布層の表面の所定の箇所を露光した後、現像、エッチングすることにより、絶縁層を形成する。この場合、現像、エッチングされることにより、上記感光性樹脂層が除去された部分は、一般的に、導体層間を接続するためのパイアホールが設けられる。

なお、本発明方法において使用する前記基板としては、例えば、プラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ガラスポリイミド基板、アルミナ基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

次に、前記感光性樹脂層の表面部分に存在している前記粒子状物質を、酸、酸化剤、アルカリ溶液などの粗化液を用いて溶解除去する。この溶解除去の方法としては、前記感光性樹脂層が形成されている基板を粗化液中に浸漬するか、あるいは、感光性樹脂層の表面に粗化液をスプレーする方法を適用し、これによつて感光性樹脂層の表面の粒子状物質を溶解除去して粗化する。

なお、前記粒子状物質の溶解除去を効果的に行

わせることを目的として、予め前記感光性樹脂層の表面部分を、例えば、微粉研磨剤を用いてポリシングや液体ホーニングする研磨手段によつてかるく除去することは有利である。

次に、上述したようにしてマトリックス感光性樹脂層の表面を粗化した後、粗化樹脂層表面に無電解めつき処理により導体層を形成する。この処理における無電解めつき方法としては、例えば無電解銅めつき、無電解ニッケルめつき、無電解スズめつき、無電解金めつき、無電解銀めつきなどを適用することができる。特に、無電解銅めつき、無電解ニッケルめつき、無電解金めつきのいずれか少なくとも1種がとりわけ好適である。

なお、前記無電解めつきを施した上に、さらに異なる種類の無電解めつきあるいは電気めつきを行つたり、ハンダをコートしたりすることもできる。

なお、本発明においては、既知のプリント配線板製造方法で採用されている種々の方法で導体回路を形成することができ、例えば、基板に無電解めつきを施してから回路をエッチングする方法、無電解めつきを施す際に直接回路を形成する方法などの適用も可能である。

次に、本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1

(1) 感光性ポリイミド樹脂（日立化成工業製、商品名；T-14）固形分100重量部に対して、エポキシ樹脂微粉末（東レ製、商品名；トレパールEP-B）を120重量部の割合で配合し、さらにN-メチルピロリドン溶剤を添加しながらホモディスパー分散機で粘度5000cpsに調整し、次いで三本ロールで混練して絶縁層用ワニスを得た。

(2) 次いで、銅張積層板（ガラス布基材ポリイミド樹脂）の表面銅箔を常法によりフォトエッチングして得られた印刷配線板上に、前記絶縁層用ワニスをスピナー（1000rpm）を用いて塗布し、水平状態で60分間室温放置した後、80℃で10分間乾燥させて厚さ60μmの絶縁層を形成した。

(3) 次いで、これら100μmの黒丸が形成されたフォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯で30秒間露光した。これを、N-メチルピロリドン-メタノール（3：1）混合溶媒で1分間現像処理

することにより、印刷配線板上に100μmφのバリアホールを形成した。次いで、この配線板を、超高圧水銀灯で5分間露光し、さらに200℃で30分間加熱処理することにより、絶縁層を完全に硬化させた。

(4) この絶縁層の表面を#1000のアルミナ微粉研磨材を用いて回転ブラシ研磨機でかるく研磨した基板を、クロム酸（CrO₃）800g/l水溶液中からなる酸化剤に60℃で2分間浸漬して絶縁層の表面を粗化してから、中和溶液（シブレイ社製、商品名；PM950）に浸漬し、水洗した。

(5) 絶縁層の表面を粗化したプリント配線板に、パラジウム触媒（シブレイ社製、商品名；キャタポジット44）を付与して絶縁層の表面を活性化させた後、アディティブ法用無電解ニッケルめつき液（ワールドメタル製、商品名；ニボロン-5）に3時間浸漬して、めつき膜の厚さ約10μmの無電解ニッケルめつきを施した。

(6) 以上のようにして製造された多層プリント配線板の、絶縁層とニッケルめつき膜との密着強度を測定したところ、プル強度は1.5kg/mm²であり、また、表面温度を300℃に保持したホットプレートに多層プリント配線板の表面を密着させて10分間加熱する耐熱性試験を行つた後にも全く異常は認められなかった。

実施例 2

(1) エポキシ樹脂（三井石油化学工業製、商品名；TA-1800）を熱風乾燥器内にて160℃で1時間、引き続いて180℃で4時間乾燥して硬化させ、この硬化させたエポキシ樹脂を粗粉砕してから、液体窒素で凍結させながら超音速ジェット粉砕機を用いて微粉砕し、さらに風力分級機を使用して分級し、平均粒径1.6μmのエポキシ樹脂微粉末を作つた。

感光性ポリイミド樹脂（日立化成工業製、商品名；T-14）固形分100重量部に対して、前記エポキシ樹脂微粉末を100重量部の割合で配合し、さらにN-メチルピロリドン溶液を添加しながらホモディスパー分散機で粘度5000cpsに調整し、次いで3本ロールで混練して絶縁層用ワニスを得た。

(2) この絶縁層用ワニスを実施例1と同様にし、印刷配線板上に塗布して、厚さ60μmの絶縁層を形成した。

13

(3) この絶縁層に実施例 1 と同様にしてバイアーホールを形成した後、絶縁層を完全硬化し、表面を粗化してから無電解ニッケルめつきを施した。

このようにして得られた多層プリント配線板の絶縁層とニッケルめつき膜との密着強度はプル強度で $1.7\text{kg}/\text{mm}$ であつた。

14

〔発明の効果〕

以上述べた如く、本発明の多層プリント配線板およびその製造方法によれば、無電解めつき膜からなる導体回路と絶縁層との密着性が極めて優れ、かつ耐熱性の高い多層プリント配線板を得ることができ、産業上極めて有用である。